



株式会社 東洋精機 製作所

TOYO SEIKI SEISAKU-SHO, LTD

本社:CSBビル 〒114-8557 東京都北区赤羽 川口5-1-5 TEL:03-5916-4181(代)  
大田工場 〒154-2782 大阪府東淀川区大田 1-1-1 TEL:06-6306-2661(代)  
名古屋工場 〒461-0004 愛知県東区南1-18-12 TEL:052-463-4000(代)

visit://www.toyoseiki.co.jp/

Head Office and CS Centre  
154, Ishinagaoka, Setona, Kashiwa, Tokyo 114-8557, Japan TEL: 81-3-5916-4181, FAX: 81-3-5916-4182

NOT AVAILABLE COPY

第3回CSテクノセミナー「ナノテクノロジーの世界」別冊

# ナノ材料をどう創るか

- 新しいナノスケール材料の科学
- ナノコンポジット材料の創成と産業応用
- ナノコンポジットに挑む鍛錬装置
- 高分子材料の加工特性・材料特性評価試験装置

株式会社 東洋精機 製作所

BEST AVAILABLE COPY

2.6	物理的試験	107
3.	熱的性質	
3.1	熱収縮試験	108
3.2	熱膨張試験	108
4.	化学的性質	
4.1	熱安定試験	109
4.2	ガス透過試験	112
4.3	耐熱光試験	113
5.	光学的性質	
6.1	光透過試験	114
6.2	切 削	115
6.3	IT 技	117
6.	サンプリング	116
6.1	プレス	116
6.2	切 削	116
6.3	IT 技	117

(この内容については、p.98のINDEXを参照ください。)

## 1. 新しいナノスケール材料の科学

名古屋大学 武田 邦彦

はじめに

ミクロンオーダーの粒子や複合物は古くから研究例があり、シリケイズの小さな領域には「化学」が分子を扱う。分子はナノオーダーの寸法を持つのが普通で、特に「高分子」と呼ばれる一群の分子はその分子量が10,000から数100万に及び、これらは元々、ナノスケールのサイズをほぼよくカバーする大きさの分子である。さらに生体に関連する酵素やDNAなども立派なナノスケールの化学であり、これらを特に「ナノテク」という用語を用いて明称する必要はないと思う人もいるだろう。すでに「ミクロン」と「ナノ」は特別なものではない。このようなことから、ナノオーダー、つまり1 $\mu\text{m}$ から1,000nmまでの領域を「メソ」と呼んで研究が行われていた。それでも、「超分子」という学術用語が高分子学会で使用されてきたように、ミクロンと分子の間の物質には独特な性質があることは確かだ。これをどのように呼称すれば良いか、これまで明確には分かっていなかった。ところが、カーボンナノチューブやフラーレンなどが出現するに及んで、彼等を専門とする人たちが中心となって「ナノ」という用語で「フラーレン」を思い起こす人も出るようになった。ナノはもう少し広く、その足場である「nano-meter」の材料としてはすっかり定着しつつある。メソや超分子というこれらの名称を冠することによって大きな学問的成果を上げたが、社会という、より広い場では定着せずにナノが定着したのはそれなりの理由があるだろう。最近のナノの進歩を見るとこれまでにない勢いがある。

本論では、ナノテクの具体的な内容に関する情報はすでにかなりの数に上るので、それらとは異なり、1) ナノテクを「学問」と「材料」に焦点を当てて、その本質に迫る。2) 特に「ナノ材料」と言われるものがこれまで開発されてきた材料とどこが違うのか、の2点に絞って整理してみたいと思う。

### 1. ナノテクとはなにか

#### 1.1 標準的な「ナノテク」の定義と分類

標準的な「ナノテク」の定義は、寸法としての nano-meter であって、微細な寸法の材料、プロセス、そして装置などのテクノロジを指し、その中でもIT技術やフラーレンなどに代表される特定の構造物をいう。もともと、微多孔質、ゼオライトのような結晶性の無機化合物や酵素の類はすべてナノスケールの立体構造を保持する対象としていたので、まさにナノテクの先駆者と言える。しかし、新しいナノテクを取り扱っている人達の中では、むしろこのを「ナノ」として終わらせないために「新しいナノテク」という意識も出てきている。

まず、ナノ材料を分類してみると、表1に示すように単に寸法がナノスケールであることと特徴とするもの、特性が異なるもの、材料構造が異なるもの、そしてこれまでの概念に含

BEST AVAILABLE COPY

$$dG = (dU - dS \cdot T + P \cdot dV) + d\sigma_a \cdot dA = 0 \quad (1)$$

$\sigma_a$  は固・液界の単位面積当たりの界面エネルギー、 $dA$  は  $dw$  mol の溶解による固・液界面の面積変化量である。この界面エネルギーの変化  $d\sigma_a \cdot dA$  は、直径が大きい場合には第一項に比べて十分に小さいため無視できるので、直径によって固・液界面の状態は変化しない。一方、直径が十分に大きい時の融点  $T_m$  において 1mol 当たりの溶解熱  $L$  は、 $L = \Delta U + P \cdot \Delta V$  であり、直径が大きい時には右辺第二項が小さいので、その時の  $T$  が  $T_0$  であることから、

$$\frac{T_0 - T}{T_0} = \frac{\sigma_a \cdot dA}{L \cdot dw} \quad (2)$$

となる。次に、固相の密度を  $\rho_s$ 、分子数を  $M$  とすると、

$$w = (4/3) \cdot \pi r^3 \cdot (\rho_s / M) \quad (3)$$

ここで、 $dA = 4\pi r^2$  であるので  $dA/dw = 3M/(r \cdot \rho_s)$  から、 $w$  と  $A$  を消去して、

$$\frac{T_0 - T}{T_0} = \frac{2M}{\rho_s} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\sigma_a}{L} \quad (4)$$

を導くことができる。式(4)からわかるように、融点降下は  $r$  に逆比例し、また固・液界面のエネルギー  $\sigma_a$  と溶解熱  $L$  の比  $\sigma_a/L$  に比例する。例えば Au や Sn などの金属微粒子では融点降下  $\Delta T$  が直径  $r$  について、粒子直径が 20nm 程度の場合、分子数が約 10 万程度であるが、非晶質の場合は融点降下が低く、より低い温度で溶解が起こる。また純粋な Si と O 以外に Na など元素が入ると構造が乱れて融点や融点が低下する。

一方、本稿で解析する無機多孔体を調製するときに使用した KCl や KBr は融点が 776°C、および 730°C であり、分子数 10 万程度の場合、融点降下は 22°C 程度と計算される。一般融解熱が高い、これに対して、シリカは無機塩の 3 倍の表面積力であり、融解熱が低いという特徴を有する。

シリカ/KBr 固に混合物を熱処理する過程において測定した X 線回折(XRD)パターンを図 23 に示す。JCPDS ファイル (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) を参照して、得られた回折パターンを同定した。常圧から 700°C までの温度領域において観察された弱い回折パターンは KBr 由来のものである。更に、760°C を超える温度領域において出現する新たな弱い回折パターンは、JCPDS ファイルからシリカのクristallographic 系結晶に由来すると考えられる。また 720°C-740°C の温度領域において KBr およびシリカは共に結晶回折パターンを示さないことからシリカ/Br と KBr の分相においては 2 つの固体の化合物がお互いに反応することなく、溶融せずに分相していることが推定される。

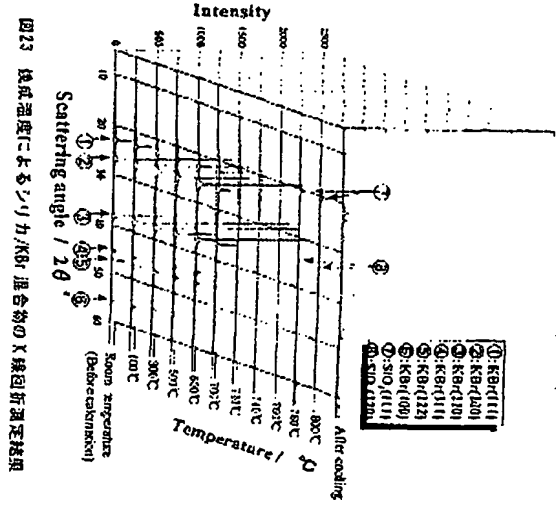


図 23 焼成温度によるシリカ/KBr 混合物の X 線回折測定結果

この図で紹介した材料は主として著者の研究の一つであるが、専らがこの材料にこだわっている理由に次にまとめられる。

1. 表面積が高い (ナノ粒子の大きな担い (分子と同じような振る舞い))
2. 表面を修飾しない (ナノ粒子を機械的に処理する)
3. 無機ナノ粒子 (シリカ) と高分子のナノ領域 (結晶) の組み合わせに注目
4. 膨大な表面積の効果

である。膨らみというの移動する物質が分子ではなく、粒子であるのに動くことを意味している。これは粒子の移動エネルギーより粒子表面のエネルギーの方が高いことを示しており、ナノ粒子の特徴である。また、この粒子は表面を修飾しないで調整される。ナノ粒子は粒子表面積が膨大なもので、表面を化学修飾するとその修飾によって性質が変化する。変化した方が望ましい場合もあるが、それをチャイムするためには修飾せずに調整する方法を考案しておかなければならない。また次に述べるように、この粒子を高分子材料などとコンポジットすることによって新しい特性が期待される。さらに、仮にコンポジットを作成したり、触媒として利用する場合に最終段階でナノ粒子の膨大な表面積を利用することが可能である。

今後このようなナノ粒子の製法が徐々に開発されて来ると考えられる。

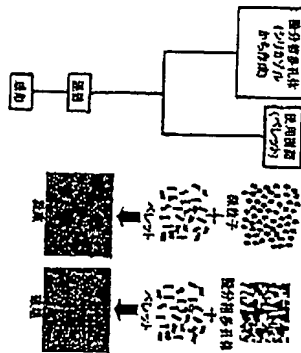
### 3.4.3 無機微粒子の機械的分散

シリカ/Br などの無機微粒子をプラスチックなどの有機材料中に均一分散させることによって材料の特性改善を行う例は古くから行われており、例えばプラスチック中に炭酸カルシウムやガラス繊維などを分散させた樹脂、カーボンブラックを混練したゴムなどがその典型的な例である。これらのものはあるいは物理的または化学的分散、時には工業的に重要な要素、すなわち材料の性能を向上させる有力な手段として行われてきた。このような有機・無機ハイブリッド材料はプラスチックが鉄鋼のような基幹材料ではなく、使い捨て、あ

**BEST AVAILABLE COPY**

るいは、前述の如く、これを使用して、同時に、は特に有効であり、もちろん現在でも電業上、極めて大切なものである、しかし、工業社会が成長し、特に電子機器関係を中心として寸法の小きな材料、より均質で特殊な性能を要求する材料には目が集まり、それらの要求を満たすために、より小さな結晶を有する無鎖フラーを分散させる試みが行われてきた。ミクロンオーダーの粒子に代わって、ナノオーダーの粒子を用いる場合、1) 微粒子の凝集力、2) 粒子を溶解する時のエネルギー消費、が最前に問題になる。材料表面は、表面の内部との結合と表並から、外部への力のバランスで性質が決定されるので、表面の凹凸が激しくなったり、結晶が小さくなると内部の結合力が相対的に小さくなり、表面が活性になる。ナノオーダーの有機無機コンポジットを原料とするものは、表面が活性になる。

種多孔体を抽出するようにシニアのめぬる装置の中で溶融し、そのにおけるシニアがあるからじめダソソされた多孔体強度より大きくすることによって分散させる方法がある<sup>10)</sup>。典型的には、ベントリ状嘴の出口と多孔体の無機粒子を抽出機や混練機に投入して粒子を粉砕する<sup>11)</sup>。このようなナノニボジットの製造工程を図24に示す。無機粒子が分散媒体である有機材料に対して親和性が乏しい場合には、図24に示すように混練中に無機粒子同士が凝集するのであることは容易に想像できる。



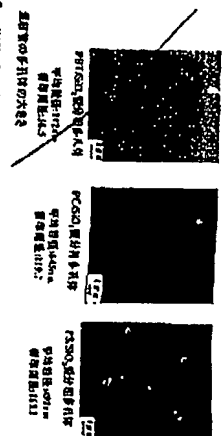
## 図24 ナノコンピュータ開発概念

材料にある一定の剪断力を与えた場合、その材料が変形するか否かはその材料の剪断強度が外れ部からの剪断力に対する大小による。例えば、通常の押出機の中で材料が受ける剪断力は  $10.8 \times 10^6 \text{ MPa}$  程度であり、これに対してスチーク(24.6 MPa)、ポリプロピレン(39.2 MPa)、板ガラス( $88.2 \times 10^3 \text{ MPa}$ )などはほぼ同じ値であるが、鋼鉄は  $64.9 \times 10^6 \text{ MPa}$  の圧縮強度を示し、従ってスチーク押出機で粉砕する試みはあっても鋼鉄を押出機の中で粉砕しようとする試みはない。

前述までに解説を加えた無模多孔体は、スピンデル分解が進まない電炉で制御できれば、 $10.8 \text{ MPa}$  程度の真静強度を持つようにできるので、押出機のようなはねはねで粉砕することが可能である。

- 87 -

④ 加磁中的低介电多孔体分散态 (组分相多孔体添加量 5wt%)



④ 加磁中的低介电多孔体分散态 (组分相多孔体添加量 5wt%)

図2.55の左下の引延は粉砕前の無機多孔体の状態を模した物であるが、直径が $100\mu\text{m}$ あるのでこのスケールで描くと極めて大きな粒子になる。それを押出機で分散させた結果を図の中央から右に示した。十分に粉砕された場合、微細に粉砕された無機粒子をプラスチック中に分散させることができ、強度などを落とさずに剛性をその他の特性を上昇させることが可能である。

この方法の問題点は、1) 無機多孔体間の取替速度の分布、2) 混練時刻の剪断応力分布、  
 が大きい場合、粉砕せずに混練される微小粒子を生じることである。例えば、凝分相多孔体  
 の玻璃圧縮強度試験では図26にように若干の強度のパラツキが見られる。

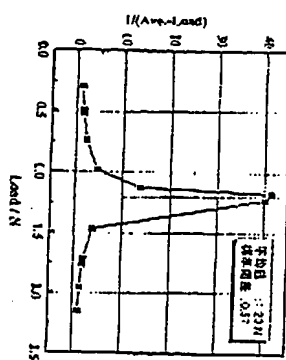


図 26 閥分相多孔体の圧縮強度分布結果 (局弾性小圧縮試験機 UC TM-500)

また、伸出線の剪断応力の分布について二軸圧縮押出機のニーデイングダイス、ローターセグメントおよび連続式混練機のローターの剪断応力分布を図27に示したが、応力値にも分布が存在する<sup>12)</sup>。

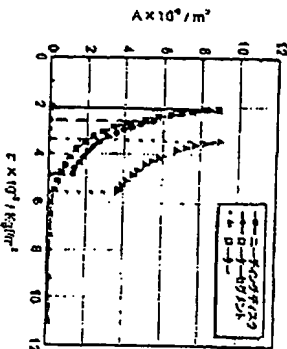


図27 剪断応力の分布

従って、圧縮・膨分相多孔体を押し出さることで混練を行った場合、断面積が小さい部分を通してきた粒子と断面積が大きい場所を通してきた粒子によって粒子に加わる剪断応力にばらつきが生じる。

圧縮強度試験結果である図26は、傾軸に膨分相多孔体に加えられる圧力を示し、縦軸は破壊された粒子の平均値と、破の逆数を示している。このことから図26に示す圧縮試験結果より、膨分相多孔体粒子は縦軸圧子に屈をもち均一な強度で破壊されるのではなく、破壊される強度は粒子によりばらばらである。特に押し出機の温度が比較的高く、シニアの強さが不十分な場合は、破壊されないで混練される(図28の左)。混練温度を調整して比較的高いシニアがかかるようにすると図28の右に示すように改変された分散状態が観察される。

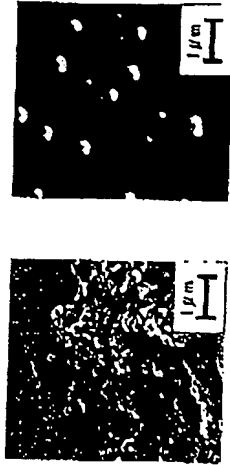


図28 混練温度を調整した時のPS中の膨分相多孔体の分散状態

従って、混練に均質性ができればさらに均一に分散させることができると思われる。ポリスチレン(PS、およびエチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)をラポプラストミル(東洋精機製)で混練した条件と結果について以下に示す。

樹脂脂にEVOEを用い、温度(装置設定温度)を180℃に設定し2.5分混練を行った。EVOHの融点は175℃であり、融点より5℃高めの温度に設定した。混練速度180℃設定においてEVOH/SiO<sub>2</sub>は混練中のせん断により樹脂の発熱を伴い200~204℃まで樹脂温度が上昇している。この温度範囲および2.5分の混練時間においてトルクは混練開始直後は28%程度下がり、約30秒後からは上昇し、一定となっており、トルクの値は32%~34%となっている。この条件により作成したEVOH/SiO<sub>2</sub>の分散状態をSEMにより観察を行なった。SEM像を図29に、得られたSEM像から粒子径の測定を行った粒子径分布を図30に示す。

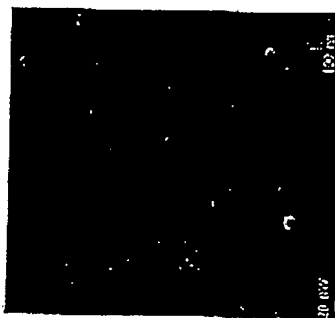


図29 EVOH/SiO<sub>2</sub>の分散状態 (SEM像、15000倍)

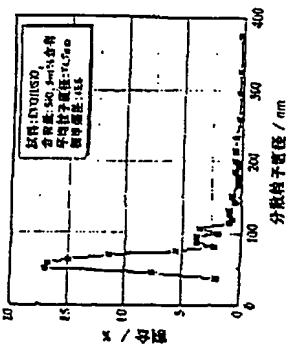


図30 EVOH/SiO<sub>2</sub>の分散粒子径分布

図29、図30の結果から、EVOH/SiO<sub>2</sub>の試料は平均粒子径が74.7nmであり、SEM像で観察した全粒子数に対しては粒子径50~60nmの粒子の割合が一番大きい分布を持つことが分かった。同様に樹脂にPSを使用し凝分相多孔体を50wt%含有した試料の分散状態を観察した。実験条件は混練温度180℃にて行い、スクリー回転数300rpmで2.5minで混練を行った試料である。Si元素とC元素の分布についてSEM-EDX観察を行い、それぞれの元素の分布を図31に示す。

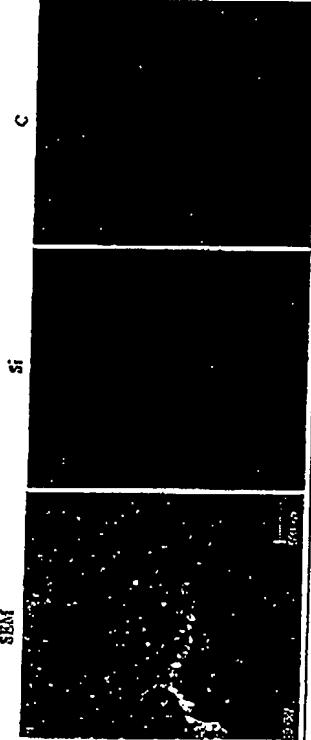


図31 PS/SiO<sub>2</sub> (60wt%SiO<sub>2</sub>含有)のSi元素分布状態

はつきりとしたシリカ粒子と樹脂の境界は判断できないが、樹脂とシリカが塊で存在しているのではなく共存していることは分かる。

### 3.4.4 無機微粒子の化学的分散

ナノコンポジットを合成するためには、表面エネルギーを低下させるため微小粒子の表面を処理して二次凝集を防ぐと共に、ポリマーとの親和性を上げて分散させる化学的な方法も有力であり、また現実的には複数の方法を組み合わせてより良い分散を得る努力がなされる。例えば、金属化合物の微小粒子を液相フラッシング法で製造することにより、粒子表面は界面活性剤の単分子層で覆われており、そのため二次凝集を起こし難く、ポリマー中に分散しやすい状態となる<sup>20)</sup>。この方法で製造した粒子径約10nmの微小粒子TiO<sub>2</sub>をPPに3.5wt%の割合で溶液混練して作製したフィルムは、透明であり、機械的・熱的性質を測定した結果は

元のPPに比べて、曲げ弾性率約20%増、衝撃強さ約40%増、熱変形温度で上昇という結果が得られている。また、10nm程度の微細なシリカが均一に分散されたアクリル樹脂系ハードコート剤がある。粒子径約10nmのコロイダルシリカ粒子の表面に光重合性のアクリル成分を結合させておき、光硬化性アクリル系ハードコート剤の中に分散させたものである<sup>32)</sup>。その模式図を図32に示す。

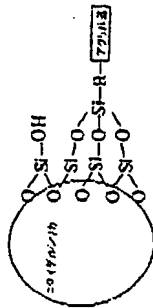


図32 表面に光硬化性アクリル成分を結合させたコロイダルシリカ粒子

紫外線照射により硬化反応が起こって、樹脂と化学結合したシリカのナノスケールの粒子が均一に分散した膜状架橋膜が形成される。さらに50-110nmのシリカ微小粒子をアミノ酸で表面処理してから、アブラミッド中に分散させ、これを重合して PAB/Silica・ナノコポジットを合成した例がある<sup>33)</sup>。

また、SunらはCo粒子を対象として凝集を防止するために不活性ガス中において金属塩還元法を利用し、粒子にシリアルキルホスフィンおよびオレフィン酸により有機膜コーティングすることにより粒径が2-11nmのCo粒子を製造して、高度な設計がなされる場合もある<sup>34)</sup>。

第二の技術上るポイントに破壊のエネルギーである。シリカゲルなどの無機材料はシリコンと酸素の間の強い結合からなっており、粒径を小さくすることはその結合を切ることもである。仮に粒径が100ミクロンの比較的小さな均一なシリカゲル粒子を平均20nmの粒子に破壊する場合のエネルギーは、破壊によって新しくできる界面の面積に相当する結合エネルギーに相当する。

### 3.4.5 ナノ表面修飾

ナノ粒子の機械的分散の場合には、樹脂に分散させる前に、樹脂を溶解した溶液に浸し、乾燥して多孔体の表面に膜を展着させ、それを樹脂中に分散させると樹脂に溶解しない金属や金属微細物を樹脂中に微分散させるときに大きな表面積をもつ膜を作ることができるとする<sup>35)</sup>。

従来、多孔質材料は石油化学を中心として多用されているが、その理由は気体や液体の反応分子が多孔質内部に進入し、その内部の表面で触媒効果により反応を促進することができるところである。しかし、材料中に多孔質材料を分散させても、固体の材料構成分子は材料内部に入ることとできない。そこで、多孔質内部粒子表面に触媒金属などを展着し、それを利用して材料中に分散するという方法が成立する。このようにして作られた樹脂は微細の添加量がきわめて低く作用する場合は極めて少ない<sup>36)</sup>。

## 3.5 ポリマーとナノスケール

### 3.5.1 ナノスケールのポリマーアロイ

互いに非相溶の複数の高分子からなるポリマーアロイの性能がそのモルフォロジーによって決ま

ることはよく知られており、膨大な研究が行われている。その研究の多くが「どのような非相溶高分子の間に有効な相溶界面を形成させるか」ということにある。基本的な研究はすでに30年ほど前から行われており、高分子の親和性・相溶性などが詳細に研究されている。そしてポリブタジエン/ポリスチレン (PBD/P) 以外の組み合わせによるポリマーアロイのほとんどは非相溶なので分相の進み方によって独特のモルフォロジーを持つようになる。

その一つを図33に整理した。これはポリブタジエンとポリスチレンの分相がポリブタジエンの分相を変化させることによりモルフォロジーの変化が起ることを示している。基本的にはすでに説明したGibbsの自由エネルギー曲面の状態と分相の速度などによって決まるものである。

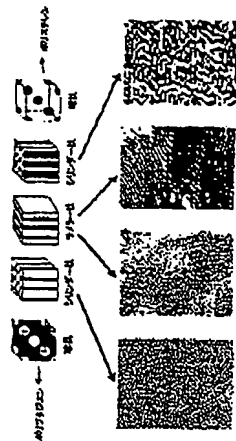


図33 非相溶ポリマーアロイのモルフォロジー

図33のようなポリマーアロイのモルフォロジーはそのサイズがミクロンオーダーであり、ナノスケールのモルフォロジーを創出する例は少なかつた。しかし、研究が進み、図34に示されたようなナノスケールの分相構造も多く見られるようになってきた<sup>37)</sup>。



図34 100nmクラス分相構造

さらに最近の研究では図35のように剛性の高い高分子を使って高分子を構成するモノマー単位程度の大きさで立体的に規則性のある構造物を創出している例がある。この場合、高分子鎖が剛直であることが必要で、柔軟な高分子鎖はナノスケールでの運動が激しいので、定まった空間配置をとることができない。高分子を延伸する方法で運動を抑制することと同時に必要であると考えられる。